

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-515048

(43) 公表日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 B 47/26

C 0 9 B 47/26

B 4 1 J 2/01

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

C 0 7 D 295/12

A

// C 0 7 D 295/12

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平9-514793  
 (86) (22) 出願日 平成8年(1996)9月20日  
 (85) 翻訳文提出日 平成10年(1998)4月7日  
 (86) 国際出願番号 PCT/GB96/02298  
 (87) 国際公開番号 WO97/13812  
 (87) 国際公開日 平成9年(1997)4月17日  
 (31) 優先権主張番号 9520492.1  
 (32) 優先日 1995年10月7日  
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)

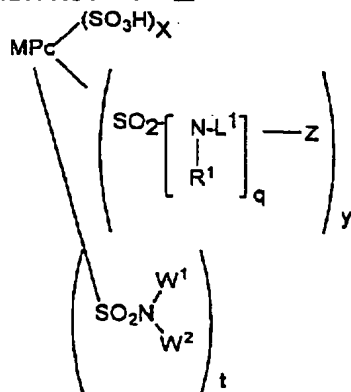
(71) 出願人 ゼネカ・リミテッド  
 イギリス国 ロンドン ダブリュー1ワイ  
 6エルエヌ, スタンホープ ゲート 15  
 (72) 発明者 ミストリー, ブラハラド・マニブハイ  
 イギリス国ランカシャー オーエル6 8  
 エックスユー, アシュトン・アンダーラ  
 イン, グレンドン・クレセント 13  
 (72) 発明者 ケニオン, ロナルド・ワインフォード  
 イギリス国ドーセット ディーティー6  
 4エルユー, プリッドポート, シップト  
 ン・ゴージェ, グリーンヘイズ 1, ザ・  
 ヘイヴェン  
 (74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物

(57) 【要約】

式(1)の化合物及びその塩:



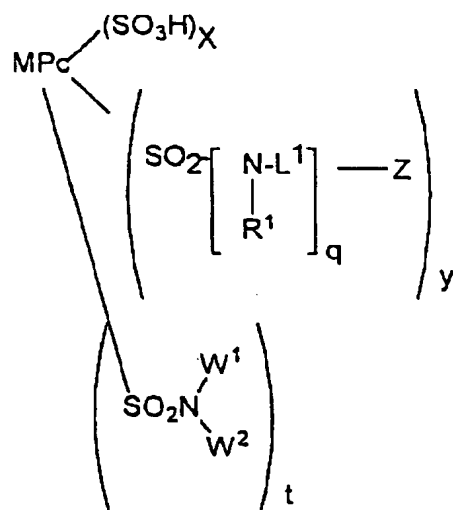
式(1)

[式中: Mは金属または水素であり; P cはフタロシアニン環であり; それぞれのR<sup>1</sup>、W<sup>1</sup>及びW<sup>2</sup>は独立してH、または置換されていてもよいアルキル、アリールもしくはアラルキルであり; それぞれのL<sup>1</sup>は独立して二価の有機結合基であり; Zは置換されていてもよいピペ

ラジニル基であり; qは1または2であり; x、y及びtはそれぞれ独立して0.5から2.5の値であり; として(x+y+t)は3から4である。] 式(1)の化合物の製法。式(1)の化合物は、例えば紙、プラスチック、織物地、金属、もしくはガラスのような基体のインクジェット印刷に使用されるインクの色素として有用である。

## 【特許請求の範囲】

1. 式(1)の化合物及びその塩。



式(1)

[式中:]

Mは金属または水素であり；

Pcはフタロシアニン環であり；

それぞれの $\text{R}^1$ 、 $\text{W}^1$ 及び $\text{W}^2$ は独立してH、または置換されていてもよいアルキル、アリールもしくはアラルキルであり；

それぞれの $\text{L}^1$ は独立して二価の有機結合基であり；

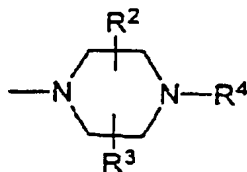
Zは置換されていてもよいピペラジニル基であり；

qは1または2であり；

x、y及びtはそれぞれ独立して0.5から2.5の値であり；そして

(x+y+t)は3から4である。]

2. Zが式(2)のものである請求項1記載の化合物。



式(2)

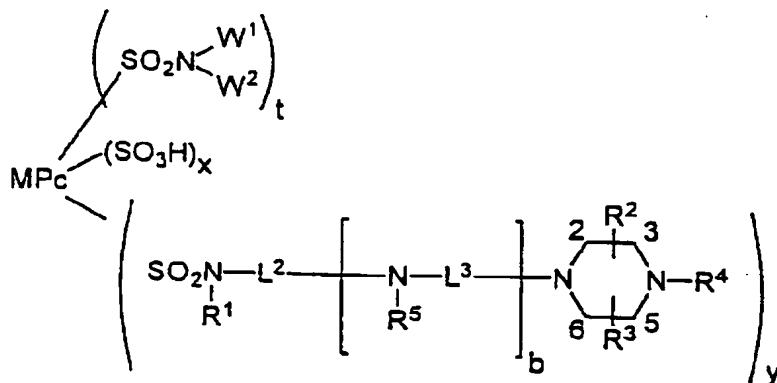
[式中：

R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> はそれぞれ独立してHまたは置換されていてもよいアルキルであり；  
そして

R<sup>4</sup> はH、または置換されていてもよいアルキル、アリール、アラルキル、アシルもしくはエステル基である。]

3. R<sup>4</sup> が置換されていてもよいC<sub>1-4</sub> -アルキル基である請求項2記載の化合物。

4. 式(4)の化合物またはその塩。



式(4)

[式中：

Mは金属または水素であり；

P cはフタロシアニン環であり；

それぞれのR<sup>1</sup>、W<sup>1</sup>及びW<sup>2</sup>は独立してHまたは置換されていてもよいアルキル、アリールもしくはアラルキルであり；

R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> はそれぞれ独立してHまたは置換されていてもよいアルキルであ

り；

$R^4$  はH、または置換されていてもよいアルキル、アリール、アラルキル、アシルもしくはエステル基であり；

それぞれの $L^1$  は独立して二価の有機結合基であり；

Zは置換されていてもよいピペラジニル基であり；

qは1または2であり；

$R^5$  はHまたは置換されていてもよいアルキルであり；

$L^2$  及び $L^3$  は置換されていてもよいアルキレン結合基であり；

(x + y + t) は3から4であり；

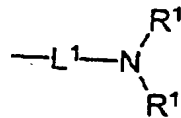
xは0、8から2であり；

yは1から2であり；

tは0、8から2であり；そして

bは0または1である。]

5.  $R^4$  が式(3)のものである請求項2または4記載の化合物。



式(3)

[式中：

それぞれの $R^1$  は独立してHまたは置換していてもよいアルキル、アリールもしくはアラルキルであり；そして

それぞれの $L^1$  は独立して二価の有機結合基である。]

6.  $L^2$  及び $L^3$  が $C_{2-4}$  -アルキレンである請求項4記載の化合物。

7.  $R^2$  及び $R^3$  がHまたは置換されていてもよい $C_{1-4}$  -アルキルである請求項2から6のいずれかに記載の化合物。

8. 先の請求項のいずれかに記載の化合物及び液体媒体を含有するインク。

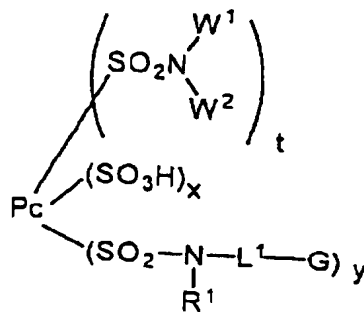
9. 媒体が、水と水溶性有機溶媒を99：1から1：99の重量比で含有する液体媒体である、請求項8記載のインク。

10. インクが請求項1から7のいずれかに記載の化合物またはその塩を含有す

ることを特徴とする、インクジェットプリンターを使用して物質にインクで印刷する方法。

1 1. 請求項1から7のいずれかに記載の化合物またはその塩で印刷された紙またはオーバーヘッドプロジェクター用スライド。

1 2. 式(5)の化合物と式(6)の化合物を縮合することを含む、式(1)の化合物の調製方法。



H-Z

式(5)

式(6)

[式中:

Mは金属または水素であり;

Pcはフタロシアニン環であり;

それぞれの $\text{R}^1$ 、 $\text{W}^1$ 及び $\text{W}^2$ は独立してHまたは置換されていてもよいアルキル、アリールもしくはアラルキルであり;

それぞれの $\text{L}^1$ は独立して二価の有機結合基であり;

Zは置換されていてもよいピペラジニル基であり;

qは1または2であり;

x, y及びtはそれぞれ独立して0.5から2.5の値であり;

(x+y+t)は3から4であり;そして

Gは不安定な原子または基である。]

1 3. 下記i)~ii)の段階:

i) インク組成物をインクジェット印刷することによって織物地に適用し;そして

i i) 織物地を50℃から250℃に加熱して生地色素を固定する  
からなる、式(1)の化合物を含有する請求項8及び9のインク組成物で織物地  
を着色する。

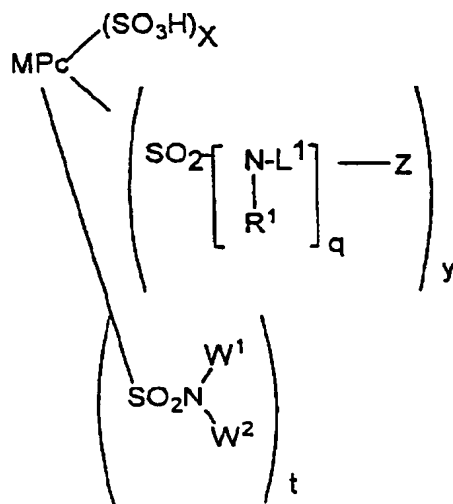
## 【発明の詳細な説明】

## 化合物

本発明は、フタロシアニン化合物、インク、その調製および使用に関するものである。

インクジェット印刷は、熱的に、もしくは振動ピエゾ結晶（oscillating piezocrystal）の作用により、連続的もしくは必要に応じて、細いノズルから紙、プラスチック、織物、金属、もしくはガラスのような基体上に直接インクの小滴を噴出させることを含む非衝撃性の（non-impact）印刷技術である。インクは水性、溶剤もしくはホットメルトベースのものでよく、耐水性、耐光性及び光学密度が良好で、基体への定着が速く、そしてノズルの詰まりをおこさない、鮮明でにじみのない像を提供しなければならない。

本発明は、式（１）の化合物及びその塩を提供する。



式（１）

〔式中：

Mは金属または水素であり；

P cはフタロシアニン環であり；

それぞれの $\text{R}^1$ 、 $\text{W}^1$ 及び $\text{W}^2$ は独立してH、または置換されていてもよいアルキル、アリールもしくはアラルキルであり；

それぞれの $L^1$ は独立して二価の有機結合基であり；

Zは置換されていてもよいピペラジニル基であり；

qは1または2であり；

x, y及びtはそれぞれ独立して0.5から2.5の値であり；そして

(x + y + t)は3から4である。]

Mは銅、ニッケル、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、アルミニウム、シリコン、スズ、鉛、あるいはロジウムが望ましく、銅、ニッケル、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、あるいは亜鉛はより望ましく、中でも銅あるいはニッケル、特に銅が望ましい。Mが三価あるいは四価の場合、例えばVO、AlCl、PbCl<sub>2</sub>のように、2より大きい原子価にハロゲン原子あるいは酸素が配位していてもよい。

それぞれの $R^1$ 、 $W^1$ 及び $W^2$ は、H、置換されていてもよいC<sub>1-4</sub> -アルキル（特にC<sub>1-4</sub> -アルキル）、置換されていてもよいフェニル、C<sub>7-11</sub> -アラルキル（特にベンジル）が望ましい。 $R^1$ がH、かつ、 $W^1$ 及び $W^2$ がHまたはC<sub>1-4</sub> -アルキルであれば、特に望ましい。

$L^1$ で示す二価の有機結合基は、アルキレン（中でもC<sub>1-6</sub> -アルキレン、特にC<sub>2-4</sub> -アルキレン）、アラルキレン（望ましくはC<sub>7-11</sub> -アラルキレン、特にフェニル-C<sub>1-4</sub> -アルキレン）、あるいはアリーレン（望ましくは10以下の炭素原子を有するアリーレン、特にフェニレン）が望ましく、それらは置換されていてもいなくてもよい。

$L^1$ で示すアルキレン及びアラルキレン基の例として、以下のものが挙げられる。

エチレン

1, 2-及び1, 3-プロピレン

2-ヒドロキシ-1, 3-プロピレン

1-及び2-フェニル-1, 3-プロピレン



2-(4'-スルホフェニル)-1,3-プロピレン

1,4-, 2,3-及び2,4-ブチレン

2-メチル-1,3-プロピレン

2-メチル-2,4-ペンチレン

2,2-ジメチル-1,3-プロピレン

1-フェニルエチレン

1-クロロ-2,3-プロピレン

1,6-及び1,5-ヘキシレン

2,3-ジフェニル-1,4-ブチレン

1-(メトキシカルボニル)-1,5-ペンチレン

1-カルボキシー-1,5-ペンチレン

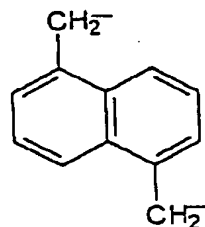
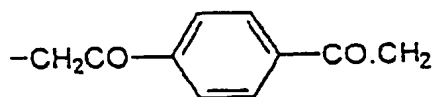
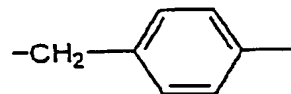
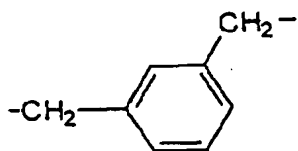
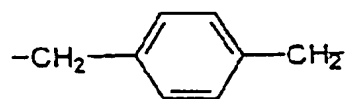
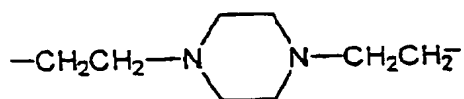
2,7-ヘプチレン

3-メチル-1,6-ヘキシレン

-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-



L<sup>1</sup> で示すアリーレンラジカルの例として、1,2-, 1,3-及び1,4-

フェニレン及び1,4-ナフチレンが挙げられ、それらはスルホン化されていて

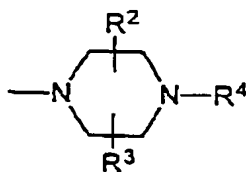
もよい。

二価の結合基 $L^1$ は、置換されていてもよい $C_{2-6}$ アルキレン結合基が望ましく、特に式 $-C_nH_{2n}-$ 基（式中、 $n$ は2から6、望ましくは2から4、更に望ましいのは2）が望ましい。

ピペラジニル基 $Z$ 上に存在してもよい置換基は、置換されていてもよいアルキル、アリール、アラルキル、アシル及びHから選択するのが望ましい。

ピペラジニル基 $Z$ は、置換されている場合、5個まで、望ましくは3個までの置換基を含有してもよい。置換基はピペラジニル基 $Z$ の2-、3-、4-、5-あるいは6-位、特に3-、4-及び5-位の一つあるいはそれ以上の位置に存在してもよい。

従って、 $Z$ は式(2)のものが望ましい。



式(2)

[式中：

$R^2$  及び  $R^3$  はそれぞれ独立してHまたは置換されていてもよいアルキルであり；  
そして

$R^4$  はH、または置換されていてもよいアルキル、アリール、アラルキル、アシルもしくはエステル基である。]

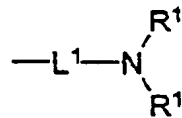
$R^2$  及び  $R^3$  はHあるいは置換されていてもよい $C_{1-4}$ アルキルが望ましく、Hもしくは $CH_3$ 、特にHはより望ましい。

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $W^1$ 、 $W^2$  あるいは二価の結合基 $L^1$ が置換されている場合、置換基は $C_{1-4}$ アルキル（特にメチル）、 $-OH$ 、 $C_{1-4}$ アルコキシ（特にメトキシ）、カルボキシ、スルホ、アミノ（特に $NH_2$ ）、ハロ、 $-CN$ 、及び $NO_2$ から選択するのが望ましい。

$R^4$  はH、置換されていてもよい $C_{1-4}$ アルキル、あるいは置換されていても

よいフェニルが望ましく、置換されていてもよい $C_{1-4}$  -アルキルがより望ましい。望ましいエステル及びアシル基は、それぞれ式 $-CO_2W$ 及び $-COW$ で、式中 $W$ は置換されていてもよいアリールまたは置換されていてもよいアルキル、特に $C_{1-4}$  -アルキル、フェニル、もしくはベンジルである。

$R^4$  が置換されていてもよいアルキル基の場合、式(3)のものが望ましい。



式(3)

[式中:

$L^1$  及びそれぞれの $R^1$  は独立して上に定義した通りである。]

$R^4$  中の二価の有機結合基 $L^1$  は、置換されていてもよい $C_{2-6}$  -アルキレンが望ましく、式 $-C_nH_{2n}-$ 特に $-(CH_2)_n-$  (式中 $n$ は上に定義した通り)の基がより望ましい。

$(x+y+t)$ の合計は4が望ましい。 $x$ は0.8から2が望ましい。 $y$ の望ましい値は1から2である。 $t$ の望ましい値は0.8から2である。認識される通り $(x+y+t)$ の値は平均値であり、本発明で提供する定義は単一の化合物及び組成物を含んでいる。 $q$ は2が望ましい。

本発明は式(1)の化合物だけでなく、式(1)の化合物及びその塩の混合物も含んでいる。望ましい塩は、アルカリ金属、特に $Na$ 、 $Li$ 及び $K$ 、あるいは置換されたアンモニウムの塩である。

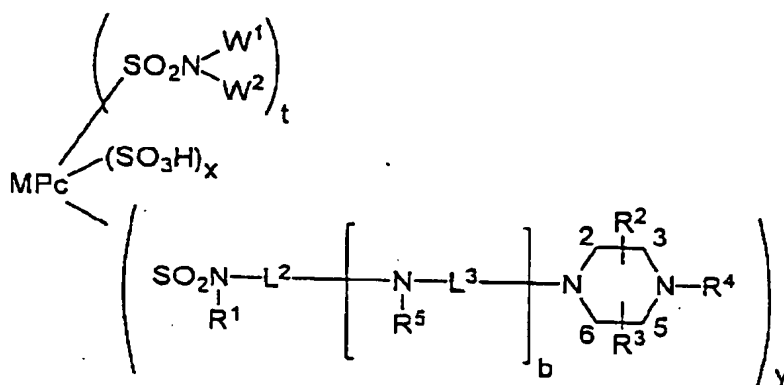
置換されたアンモニウムカチオンは式 $N^+Q_4$ の第四級アンモニウム基であってもよく、式中、 $Q$ はそれぞれ独立して有機ラジカルであるか、あるいは、2個もしくは3個の $Q$ がそれらが結合する窒素原子と共にヘテロ環を形成し、かつ、残る全ての $Q$ が $C_{1-4}$  -アルキルから選択される。 $Q$ で示す有機ラジカルは $C_{1-4}$  -アルキルラジカルが望ましく、特にメチルラジカルが望ましい。 $NQ_4$ で形成されるヘテロ環は五員もしくは六員のヘテロ環が望ましい。

式 $N^+Q_4$ の第四級アンモニウム基の例として、 $N^+(CH_3)_4$ 、 $N^+(CH_2C$

H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、N-メチルピリジニウム、N, N-ジメチルピペリジニウム及びN, N-ジメチルモルホリニウムが挙げられる。あるいはまた、置換されているアンモニウムカチオンは式  $\text{NHT}_3^+$  基であってもよく、式中、Tはそれぞれ独立してHもしくはC<sub>1-4</sub>-アルキルであるか、あるいは、2個もしくは3個のTで示す基が、それらが結合する窒素原子と共に五員環もしくは六員環（特にピリジン、ピペリジン、もしくはモルホリン環）を形成する。

式  $\text{NHT}_3^+$  基の例として、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{H}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}^+\text{H}_3$ 、ピリジニウム、ピペリジニウム及びモルホリニウムが挙げられる。

本発明に係る特に望ましい化合物は式(4)のものあるいはその塩である。



式(4)

[式中:

M、P c、W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及びR<sup>4</sup> は上に定義した通りであり；

R<sup>5</sup> はHまたは置換されていてもよいアルキルであり；

それぞれのL<sup>2</sup> 及びL<sup>3</sup> は置換されていてもよいアルキレン結合基であり；

(x + y + t) は3から4であり；

xは0.8から2であり；

yは1から2であり；

tは0.8から2であり；そして

bは0または1である。]

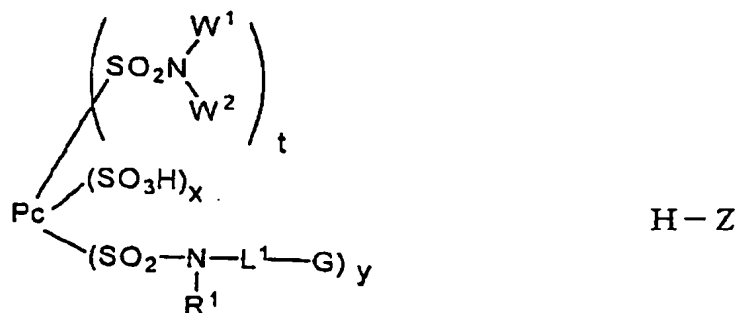
式(4)の化合物において $R^1$ はHが望ましい。

$R^5$ はHあるいは置換されていてもよい $C_{1-4}$  -アルキルが望ましく、Hがより望ましい。

$L^2$ 及び $L^3$ はそれぞれ独立して、上で $L^1$ に定義したような置換されていてもよいアルキレン結合基が望ましく、特に $C_{2-4}$  -アルキレンが望ましい。

$R^2$ 及び $R^3$ 基はピペラジニル環の2-及び5-位にあるのが望ましい。

本発明はさらに、式(5)の化合物及び式(6)の化合物の縮合を含む式(1)の化合物の調整方法を提供する。



式(5)

式(6)

[式中：

M、pc、 $W^1$ 、 $W^2$ 、 $R^1$ 、 $L^1$ 、x、y、t及びZは上に定義した通りであり、そして、Gは不安定な原子もしくは基であり、不安定なハロゲン原子、特にClが望ましい。]

縮合は塩基の存在下で行うのが望ましい。塩基は、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩もしくは重炭酸塩、または有機塩基のような、

無機もしくは有機塩基のいずれでもよい。望ましい有機塩基は、N-アルキル化したヘテロ環（例えばN-( $C_{1-4}$  -アルキル)モルホリン、N-( $C_{1-4}$  -アルキル)ピペリジン、及びN,N-ジ( $C_{1-4}$  -アルキル)ピペラジン)、トリ( $C_{1-4}$  -アルキル)アミン（例えばトリエチルアミン）、及び置換されていてもよいピリジン（特にピリジン）のような、第三級アミンである。

使用する塩基の量は広範囲内で様々であるが、式(5)の化合物1モルにつき40モル未満で使用するのが望ましく、10モル未満、特に3モルから5モルがより望ましい。

縮合は、溶媒として水を使用して行うのが望ましい。反応時間により、例えば5時間から24時間室温で反応させてもよく、あるいはより短い時間の場合高温で反応させてもよい。

縮合の後、望ましくは鉱酸（特に塩酸）を使用し、反応混合液を酸性化して生成物を単離してもよい。生成物が固体として沈殿する場合は、濾過によって混合液から分離してもよい。

必要により、透析、逆浸透、限外濾過あるいはそれらの組み合わせで、上記の方法の生成物から不要なアニオンを除去してもよい。

上記の方法の生成物は、必要により、アンモニア、水酸化アンモニウム、第一級、第二級、第三級もしくは第四級アミンを加えて、アルカリ金属、 $\text{NH}_4^+$ 、第四級アンモニウムもしくは有機アミンの塩に変えてもよい。縮合過程に使用する塩基が有機アミンの場合、過剰量を使用して、式(1)の化合物中のスルホ基を自動的にその有機アミン塩に変えてもよい。

式(6)の化合物が2個のアミノ基を有する場合、上記の過程で、どちらのアミノ基が式(5)の化合物中の不安定な基Gと置換するかによって、式(1)の化合物の混合物が得られる。例えば、N-(2-アミノエチル)ピペラジンは $-\text{NH}_2$ 及び $-\text{NH}-$ 基を有し、それらはいずれも式(5)の化合物と反応しうる。従って、式(5)の化合物の一部がN-(2-アミノエチル)ピペラジンの $-\text{NH}_2$ 基と反応し、一部が $-\text{NH}-$ 基と反応した結果、混合物が得られる。

式(5)の化合物は、式 $\text{M P c}(\text{SO}_2\text{C l})_{(x+y+t)}$ の化合物を式 $\text{H N R}^1-$

$\text{L}^1-\text{G}$ のアミン及び式 $\text{N H W}^1\text{W}^2$ の化合物（式中、M、P c、x、y、t、 $\text{R}^1$ 、 $\text{W}^1$ 、 $\text{W}^2$ 、 $\text{L}^1$ 及びGは上に定義した通りである）と、逐次、縮合して調製してもよい。この縮合は式(1)の化合物の調製で上述したような水性条件下で行うのが望ましい。

上記の式 $\text{M P c}(\text{SO}_2\text{C l})_{(x+y+t)}$ の化合物は、例えば、金属を含有しない

、もしくは金属を含有する、4個までのスルホ基を有してもよいフタロシアニンをクロロスルホン酸と共に加熱し、場合によりその後 $\text{PCl}_3$ と共に加熱する、既知の方法を用いて調製してもよい。典型的には、 $60^\circ\text{C}$ 以上（ $100^\circ\text{C}$ 以上、特に $120^\circ\text{C}$ から $165^\circ\text{C}$ の範囲が望ましい）、望ましくは1時間から24時間、クロロスルホン酸と共に加熱する。 $\text{PCl}_3$ との加熱はより低い温度（特に $80-105^\circ\text{C}$ ）で、10時間から48時間（望ましくは10時間から30時間）行うのが望ましい。

上記の方法に使用してもよい式 $\text{HNR}^1-\text{L}^1-\text{G}$ の化合物の例として、2-クロロエチルアミン、3-クロロプロピルアミン、4-クロロメチルベンジルアミン、2-ブロモエチルアミン及び3-ブロモプロピルアミンがある。

上記の方法に使用してもよい式（6）の化合物の例として、ピペラジン、1-（2-アミノエチル）ピペラジン、1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン、1-メチルピペラジン、1,4-ビス-（3-アミノプロピル）ピペラジン、1-（3-アミノプロピル）-4-メチルピペラジン、2-メチルピペラジン、1-（カルボキシメチル）ピペラジン及び1-（2-ヒドロキシエトキシエチル）ピペラジンがある。

上記の方法の生成物は、本発明の更なる特徴である。

式（1）の化合物はインクの調製に特に有用であり、よって、インクジェット印刷及び特に熱インクジェット印刷に使用される、式（1）の化合物もしくはその塩及び媒体を含有するインク、特に水性インクを提供する。インクは既知の処方に従って調製できる。

式（1）の化合物は紙に印刷された場合、たとえ金属（例えば $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ ）との塩の形であっても、高い耐水性を示す。従って、良好な耐性を得るためには、式

（1）の化合物の遊離酸もしくは金属塩を使用する方が、不快な臭いを持つ可能性のあるアミン塩より望ましい。

インクは本発明に係る式（1）の化合物及び液体媒体（望ましくは水性媒体）を含有するのが望ましい。化合物は液体媒体に完全に溶解して溶液を形成しているのが望ましい。

インクは、その総重量に基づき、重量で0.5%から20%の式(1)の化合物を含有するのが望ましく、0.5%から15%、特に1%から5%が更に望ましい。インクは5重量%未満の式(1)の化合物を含有していてもよいが、より希釈したインクを調製するために使用してもよい濃縮物の調整を可能とするため、そして、使用中に媒体が蒸発した場合に式(1)の化合物の沈殿の可能性を最小限にするため、色素は約10%以上の溶解性を有していることが望ましい。

液体媒体は、水、もしくは水及び水溶性有機溶媒を望ましくは重量比99:1から1:99、より望ましくは95:1から50:50、特に90:10から60:40で含有する混合液であることが望ましい。

水溶性有機溶媒は、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノールもしくはイソブタノールのようなC<sub>1-4</sub>-アルカノール；ジメチルホルムアミド (dimethylformamide) もしくはジメチルアセトアミドのようなアミド；アセトンもしくはジアセトンアルコールのようなケトンもしくはケトンアルコール；テトラヒドロフランもしくはジオキサンのようなエーテル；ポリエチレングリコールもしくはポリプロピレングリコールのようなポリアルキレングリコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールもしくはトリエチレングリコールのようなC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>アルキレン基を含有するアルキレングリコールもしくはチオグリコール；チオジグリコール、ヘキシレングリコール、もしくはジエチレングリコール；グリセロールもしくは1,2,6-ヘキサントリオールのようなポリオール；2-メトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール、2-[2-(メトキシエトキシ)エトキシ]エタノール、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]

シ]エタノール、2-ピロリドンもしくは*N*-メチルピロリドンのような多価アルコールの低級アルキルエーテル；または上記の水溶性有機溶媒を2種以上含有する混合液が望ましい。

水溶性有機溶媒は2-ピロリドン、*N*-メチルピロリドン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールもしくは2-メトキシ-2



ーエトキシー2ーエトキシエタノールのようなアルキレングリコールもしくは多価アルコールの低級アルキルエーテル；及び分子量5000までのポリエチレングリコールから選択するのが望ましい。望ましい特定の溶媒混合液は、水及び、ジエチレングリコール、2ーピロリドンもしくはNーメチルピロリドンのいずれかを上記の重量比で含有する2成分混合液である。

好適なインク媒体の例は、米国特許第4,963,189号、米国特許第4,703,113号、米国特許第4,626,284号及びヨーロッパ特許公開4,251,50号に挙げられている。

本発明のインクは更に、紙の基体に染料が侵透するのを助けるための1種以上の侵透剤、及びインクのpHを安定化するためのホウ酸ナトリウムのような緩衝剤を含有するのが望ましい。

更に本発明の別の観点から、インクが少なくとも1種の式(1)の化合物もしくはその塩を含有することを特徴とする、インクジェットプリンターを使用してインクで基体に印刷をする方法を提供する。

上に定義したようなインクの適用に適した方法は、インクの小滴が基体に直射されるように、リザーバー(reservoir)から小さなオリフィスを通して噴出することによってインクを小滴にすることを含んでいる。この方法はインクジェット印刷に共通するもので、本発明のインクのためのインクジェット印刷方法は圧電(piezoelectric)インクジェット印刷が望ましく、熱インクジェット印刷は特に望ましい。熱インクジェット印刷では、基体とリザーバー間が相対的に動く間、オリフィスに隣接する抵抗器によってプログラムされた熱のパルスが、インクに適用される。

基体は紙、プラスチック、織物、金属もしくはガラスであってもよい。基体は、オーバーヘッドプロジェクター用スライドもしくはセルロース性基体、特に無地

の紙が望ましく、これは酸性、アルカリ性もしくは中性であってもよい。

この方法に使用するインクは、上に定義したものが望ましい。

本発明の更に別の観点により、式(1)の化合物もしくはその塩を使用して印刷されたオーバーヘッドプロジェクター用スライドの紙を提供する。

本発明の更に別の観点により、下記 i) ~ i i) の段階：

i) インク組成物をインクジェット印刷することによって織物地に適用し；そして

i i) 織物地を 50℃から 250℃に加熱して生地色素を固定する  
からなる、式 (1) の化合物を含有する上記のインク組成物のいずれかを使用して織物地を着色する方法を提供する。

インクジェット印刷による織物地の着色方法は、水溶性塩基、可溶化剤 (hydropotropic agent)、及び増粘剤 (thickening agent) を含有する水性の前処理組成物で織物地を前処理し、次いで前処理した織物地から水を除去し、上記の段階 i) でインクジェット印刷に供する乾燥した前処理済み織物地を得ることを含むことが望ましい。

前処理組成物は、増粘剤を含有する水に、塩基及び可溶化剤を溶解したものを含有するのが望ましい。

塩基は無機アルカリ塩基が望ましく、特にアルカリ金属の炭酸塩、重炭酸塩もしくはケイ酸塩のようなアルカリ金属と弱酸の塩、あるいはアルカリ金属の水酸化物が望ましい。塩基の量は、前処理した織物地の染色を促進するために十分な塩基が前処理後に織物地に保持されるなら、広い範囲内で変化させることができる。塩基が重炭酸ナトリウムの場合、組成物の総重量に対して重量で 1 % から 5 % の濃度で使用するのが便利である。

可溶化剤は、上記の段階 (d) の加熱処理中、色素と織物地との固定反応を促進するのに十分な量の水を提供するために存在し、適当な可溶化剤のいずれを使用してもよい。望ましい可溶化剤は尿素、チオ尿素、及びジシアンジアミドである。可溶化剤の量は、ある程度は加熱処理の型に依存する。加熱処理に蒸気を使用する場合は、蒸気が高湿の環境を提供するため、乾燥した加熱処理の場合より、

必要とされる可溶化剤の量は一般に少ない。可溶化剤の必要量は、一般に重量で総組成物の 2.5 % から 50 % で、蒸気加熱処理では 2.5 % から 10 %、乾燥加熱処理では 20 % から 40 % がより適している。

増粘剤は、従来のセルロース反応性色素の印刷のための印刷ペーストの調製に使用するのに適当な増粘剤のいずれを使用してもよい。適当な増粘剤にはアルギン酸塩があり、特にアルギン酸ナトリウム、キサンタンガム、モノガラクトン系増粘剤及びセルロース系増粘剤が適当である。増粘剤の量は、濃度と粘度の関係に従って、広範囲で変化させることができる。しかしながら、10から1000 mPa・s、望ましくは10から100 mPa・s（ブルックフィールドRVF粘度計で測定）の粘度を得るに十分な量の試薬が望ましい。アルギン酸系の増粘剤では、前処理組成物の総重量に対し重量で10%から20%を使用すれば、この範囲の粘度が得られる。

前処理組成物の残部は水が望ましいが、織物地への色素の固定を促進するために、あるいは固定前に着色部分から非着色部分への色素の拡散（移動）を抑制することにより印刷の鮮明度（clarity）を向上するために、他の成分を添加してもよい。

固定化を促進する試薬の例には、織物地及び色素に強い親和性を持ち、そのため色素の織物地への固定を促進する、ジシアンアミド／フェノールホルムアルデヒド／塩化アンモニウムの縮合物（例えばMAT EX IL FC-PN（ICIから入手可能））の50%水溶液のようなカチオンポリマーがある。

移動抑制試薬の例には、低分子量のアクリル樹脂（例えばポリアクリル酸及びポリアクリル酸ビニルのようなポリアクリル酸）がある。

本法の前処理段階では、前処理組成物を織物地に均等に適用するのが望ましい。深く侵透させる印刷もしくは濃い色調が必要な場合、前処理組成物は、生地全体に均等に分布するよう、パジング（padding）あるいは同様の方法で適用するのが望ましい。しかしながら、表面印刷のみが必要な場合は、スクリーンもしくはローラー印刷、インクジェット印刷、あるいは帯状塗布（bar application）のような印刷手順で、織物地の表面に前処理組成物を適用できる。

本法の前処理段階において、高温の空気への暴露、あるいは例えば赤外線照射もしくはマイクロ波照射による直接加熱のような、適当な乾燥方法のいずれかによって、前処理した織物地から水分を除去してもよいが、生地の温度は100℃

を越えないのが望ましい。

本法の段階 (i) であるインク組成物の織物地への適用は、用時滴下 (drop on demand) (DOD) もしくは連続供給 (continuous flow) のうち、いずれのインクジェット印刷技術を使用して行ってもよい。インク組成物はまた、水分の蒸発を抑制するための湿潤剤、そして、溶液中に真菌、細菌、及び (もしくは) 藻類が生育するのを抑制するための保存剤を含有するのが望ましい。適当な湿潤剤の例には、プロパン-1, 2-ジオール、ブタン-1, 2-ジオール、ブタン-2, 3-ジオール及びブタン-1, 3-ジオールがある。しかしながら、2個以上の第一級水酸基及び/もしくは第一級アルコールを有するポリオールは、組成物に含有されていないのが望ましいが、少量 (総量で約10%まで、望ましくは5%未満) であれば含有されていてもよい。インクジェット印刷技術が、帯電し電氣的にコントロールされた偏向を持つ滴を使用する場合、組成物はまた、滴に適用される電荷を増しかつ安定化するために、イオン化する塩のような伝導性物質を含有していることが望ましい。この目的に適する塩は鉍酸のアルカリ金属塩である。

インク組成物の適用後、織物地に色素を固定するための加熱処理に先立って、印刷された織物地から比較的低温 (<100℃) で水分を除去するのが一般的に望ましく、それはこれによって印刷部位から非印刷部位への色素の拡散を最小限にすることが発見されているからである。前処理した織物地の場合と同様、水分の除去は、高温の空気、赤外線、もしくはマイクロ波照射への暴露のような、加熱によるものが望ましい。

本法の段階 (ii) において、印刷された織物地に、望ましくは低温乾燥による水分除去の後、乾燥もしくは蒸気加熱により100℃から200℃で20分間以内、短時間の加熱処理を行う。蒸気 (湿性) 加熱処理を使用する場合は、印刷された生地を100-105℃で5から15分保持するのが望ましく、乾燥加熱

処理を行う場合は、印刷された生地を140-160℃で2から8分保持するのが望ましい。

織物地を冷却した後、織物地が乾燥する前に、水及び水性洗剤の水溶液中で温

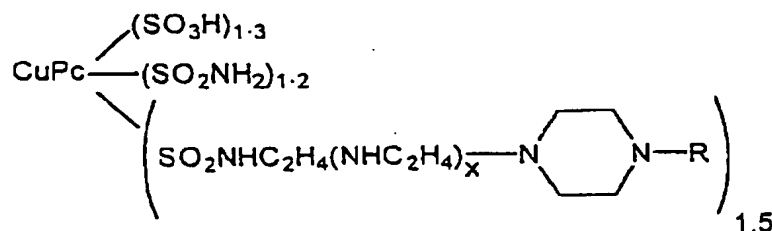
及び冷洗浄を連続して行う洗浄により、固定していない色素と前処理及び色素組成物の他の成分を繊維地から除去してもよい。

本発明の更なる観点より、本発明に係るインク組成物のいずれかを使用して、あるいは本発明に係る方法を使用して染色した繊維地、特にセルロース性繊維地を提供する。

本発明について更に以下の実施例を用いて説明するが、例中、別に表示がない限り、すべての割合及び百分率は重量によるものである。

### 実施例 1

#### 式(7)の化合物の調製



式(7)

[式中：

xは1かつRはH、及び

xは0かつRはC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>である。]

Cl Reactive Blue 25(すなわちCuPc(SO<sub>3</sub>H)<sub>1.3</sub>(SO<sub>2</sub>NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>1.5</sub>、(SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>1.2</sub>、Zeneca Specialities社製、イギリス(15g))を水(300cm<sup>3</sup>)に溶解し、2N水酸化ナトリウム溶液を添加してpHを8.0に調整した。その後、N-(2-アミノエチル)ピペラジン(10g)を溶液に添加し、70-80℃で4時間攪拌した。

30℃に冷却した後、濃塩酸を使用してpHを7.0に調整した。遊離酸型の

生成物を濾過により単離し、水で洗浄して式(7)の化合物の混合物を得た(式中、xは1かつRはH、及び、xは0かつRはC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>である)。

遊離酸型の染料を水(400cm<sup>3</sup>)に加え、2M水酸化ナトリウムを添加して溶解した。塩素イオンを除去するために溶液を透析し、0.45μmのフィル

ターにかけ、更に蒸発乾固して、生成物のナトリウム塩を得た。

水／ジエチレングリコール（92.5／7.5）に染料2部を溶解してインクを調製し、熱インクジェットプリンターを使用して無地の紙に印刷をしたところ、耐水性が高く耐光性の良好な、鮮やかで濃い藍色の印刷物を得た。

標記の染料のリチウム塩及びアンモニウム塩でも、同程度に鮮やかで耐水性の高い印刷物を得た。

### 実施例 2

#### xが0かつRが $\text{CH}_3$ である式(7)の化合物の調製

実施例1で使用したN-(2-アミノエチル)ピペラジン(10g)の代わりに1-メチルピペラジン(15g)を使用した。生成物を透析、ふるい分け、そして蒸発乾固した。

水／2-ピロリドン(90／10)に染料2部を溶解してインクを調製し、熱インクジェットプリンターを使用して無地の紙に印刷をしたところ、耐水性が高く耐光性の良好な、鮮やかで濃い藍色の印刷物を得た。

### 実施例 3

#### xが0かつRが $\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ である式(7)の化合物の調製

実施例1で使用したN-(2-アミノエチル)ピペラジン(10g)の代わりに1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン(15g)を使用した。染料をアンモニウム塩に変え、透析及びふるい分けをし、溶液を蒸発乾固した。

水／ジエチレングリコール(92.5／7.5)に染料2部を溶解してインクを調製し、熱インクジェットプリンターを使用して無地の紙に印刷をしたところ、耐水性が高く耐光性の良好な、鮮やかな藍色の色調を得た。

### 実施例 4

#### xが0かつRが $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ である式(7)の化合物の調製

実施例1で使用したN-(2-アミノエチル)ピペラジン(10g)の代わりに1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン(10g)を使用した。生成物のナトリウム塩を透析、ふるい分け、蒸発乾固した。

水／2-ピロリドン（90／10）に染料2部を溶解してインクを調製し、熱インクジェットプリンターを使用して無地の紙に印刷をしたところ、耐水性が高く耐光性の良好な、鮮やかな藍色の印刷物を得た。

#### 実施例5

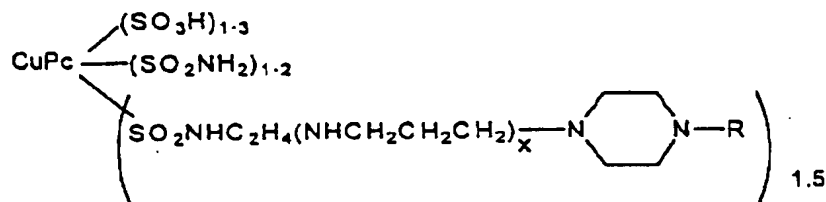
##### xが0かつRがHである式（7）の化合物の調製

実施例1で使用したN-（2-アミノエチル）ピペラジン（10g）の代わりにピペラジン六水和物（15g）を使用した。生成物のナトリウム塩を透析、ふるい分け、蒸発乾固した。

水／2-ピロリドン（90／10）に染料2部を溶解してインクを調製し、熱インクジェットプリンターを使用して無地の紙に印刷をしたところ、耐水性が良好で耐光性の高い、鮮やかな藍色の色調を得た。

#### 実施例6

##### 式（8）の化合物の調製



式（8）

[式中：

xは1かつRはCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>である。]

N-（2-アミノエチル）ピペラジン（10g）の代わりにN，N-ビス-（3-アミノプロピル）ピペラジン（15g）を使用した以外は、実施例1と同様に行った。染料をアンモニウム塩に変え、透析、ふるい分け、蒸発乾固した。

水／2-ピロリドン（90／10）に染料2部を溶解してインクを調製し、熱インクジェットプリンターを使用して無地の紙に印刷をしたところ、耐水性が良好で耐光性の高い、鮮やかな藍色の色調を得た。

#### 実施例7

xが1かつRが $\text{CH}_3$ である式(8)の化合物の調製

N-(2-アミノエチル)ピペラジン(10 g)の代わりに1-(3-アミノプロピル)-4-メチルピペラジン(10 g)を使用した以外は、実施例1と同様に行った。ナトリウム塩型の染料を透析、ふるい分け、蒸発乾固した。

水/2-ピロリドン(90/10)に染料2部を溶解してインクを調製し、熱インクジェットプリンターを使用して無地の紙に印刷をしたところ、耐水性が高く耐光性の良好な、鮮やかな藍色の色調を得た。



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/GB 96/02298

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C09B47/26 C09D11/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09B C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 174 586 A (BAYER AG) 19 March 1986 see abstract; example 2 ---	1-13
Y	EP 0 418 792 A (CANON KK) 27 March 1991 see abstract ---	1-13
Y	DE 28 42 187 A (BAYER AG) 10 April 1980 see page 7, line 5 - page 8, line 10 see page 10, line 3 see page 12, line 10 - page 14, line 15 ---	1-13
A	DE 10 64 661 B (BAYER) 3 September 1959 see the whole document ---	1,12
P,A	EP 0 677 557 A (BAYER AG) 18 October 1995 see page 2, line 13 - page 3, line 30 see page 7, line 26 - line 35 see page 9, line 1 - line 41 ---	1
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
28 January 1997		06.02.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Dauksch, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/GB 96/02298

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 1 368 650 A (BASF) 2 December 1964 see page 1, left-hand column, paragraph 1 -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/GB 96/02298

Parent document cited in search report	Publication date	Parent family member(s)	Publication date
EP-A-0174586	19-03-86	DE-A- 3433613 JP-A- 61072065 US-A- 4647409	20-03-86 14-04-86 03-03-87
EP-A-0418792	27-03-91	JP-A- 3185080 AT-T- 125854 DE-D- 69021306 DE-T- 69021306 US-A- 5123960	13-08-91 15-08-95 07-09-95 25-01-96 23-06-92
DE-A-2842187	10-04-80	NONE	
DE-B-1064661		NONE	
EP-A-0677557	18-10-95	DE-A- 4413007 JP-A- 7292275 US-A- 5503666	19-10-95 07-11-95 02-04-96
FR-A-1368650	02-12-64	NONE	

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L  
U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF  
, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, S  
Z, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD  
, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ  
, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN,  
CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, G  
E, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR  
, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, P  
L, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK  
, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ,  
VN